

層状バナジウム酸化物エピタキシャル薄膜の低次元電子物性に関する研究

著者	福田 慎太郎
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19643号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00133014

博士論文

層状バナジウム酸化物エピタキシャル薄膜の
低次元電子物性に関する研究

福田 慎太郎

令和2年

目次

第 1 章. 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 ペロブスカイト型構造	2
1.3 Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト	3
1.4 ペロブスカイト型バナジウム酸化物	5
1.4.1 SrVO_3	5
1.4.2 Sr_2VO_4	8
1.4.3 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$	14
1.5 本研究の目的	15
1.6 合成戦略	16
1.6.1 構造制御	16
1.6.2 組成制御	17
1.7 低次元電子状態の理論	17
1.7.1 アンダーソン局在	17
1.7.2 スケーリング理論と二次元物質の局在	17
1.7.3 二次元弱局在系における電気伝導度の温度依存性	19
1.7.4 弱局在系における負の磁気抵抗効果	19
1.7.5 電子-電子相互作用が強い系における磁気抵抗効果	20
第 2 章. 実験方法	25
2.1 薄膜合成	25
2.2 X 線回折 (XRD)	27
2.2.1 θ - 2θ スキャン	28
2.2.2 ロッキングカーブ (ω スキャン)	28
2.2.3 逆格子マッピング (RSM)	28
2.2.4 電気抵抗率および伝導度の算出	29
2.2.5 Hall 効果測定	29
2.2.6 電気抵抗測定法	29
2.3 光学測定	31
第 3 章. Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜の合成と評価	34
3.1 研究背景	34
3.2 ターゲットの作製	36
3.3 Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜の合成	37
3.3.1 実験条件	37
3.3.2 合成条件の最適化	38
3.3.3 異なるエピタキシャル歪みを持つ薄膜の作製	42
3.4 電気伝導度の測定	45
3.5 まとめ	47
3.6 参考文献	48

第 4 章. $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成と評価	49
4.1 ターゲットの作製	49
4.2 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成	50
4.2.1 実験条件	50
4.2.2 合成条件の最適化	51
4.2.3 基板温度依存性	53
4.2.4 異なるエピタキシャル歪みを持つ薄膜の作製	54
4.3 電気伝導性の測定	56
4.4 参考文献	59
第 5 章. $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ (001)エピタキシャル薄膜の低次元電子物性	60
5.1 序論	60
5.2 シート伝導度の評価	60
5.2.1 温度依存性	60
5.2.2 磁場依存性	63
5.3 まとめ	66
5.4 参考文献	67
第 6 章. $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成と低次元電子物性	68
6.1 研究背景	68
6.2 ターゲットの作製	68
6.3 異なるドーパ量の薄膜の作製	71
6.4 電子輸送特性	74
6.5 極低温領域での電子輸送特性	75
6.6 まとめ	79
6.7 参考文献	80
第 7 章. 総括	82
第 8 章. 補遺	84
8.1 補遺 A 固相エピタキシー法を用いた $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 薄膜の合成	84
8.1.1 実験手法	86
8.1.2 結晶成長の温度依存性	86
8.1.3 結晶成長の加熱時間依存性	90
8.1.4 PLD 法で合成した薄膜との比較	91
8.1.5 電気抵抗率の温度依存性	92
8.1.6 まとめ・課題	93
8.1.7 参考文献	94
8.2 補遺 B $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜に対するトポクティック反応	95
8.2.1 実験手法	98
8.2.2 予備実験: SrVO_2H の合成	99
8.2.3 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 薄膜に対するトポクティック反応	100
8.2.4 $\text{Sr}_{2.5}\text{La}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_7$ 薄膜に対するトポクティック反応	102

8.2.5	$\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_{7-y}\text{H}_y$ の電気伝導特性.....	104
8.2.6	まとめ.....	105
8.2.7	参考文献.....	106
謝辞.....		106

第1章. 序論

第 1 章では研究背景として超薄膜構造を有するペロブスカイト型バナジウム酸化物を中心に遷移金属酸化物における金属-絶縁体転移について概説されており、低次元電子物性を測定する上での層状バナジウム酸化物(001)エピタキシャル薄膜合成の学術的位置づけと重要性について記述されている。単純な d^1 電子配置をもつ遷移金属酸化物の SrVO_3 は典型的な強相関電子系であり、低次元化による金属的電子状態の制御が注目されているが、絶縁体的な電気伝導特性において統一的な見解が得られていない。その理由として、超薄膜では、基板との界面や表面状態が電気伝導に及ぼす影響が大きいことが挙げられる。これに対し、層状ペロブスカイト型 Sr_2VO_4 、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ では、それぞれ、絶縁層に挟まれた単層および二重層の SrVO_3 電気伝導層を有しており、界面・表面状態の影響なしに、それらの二次元的な電気伝導を正確に評価できることが期待される (図 1)。しかしながら、 Sr_2VO_4 単結晶の物性研究はほとんどなく、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 単結晶は合成報告もない。本研究では Sr_2VO_4 、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜を合成して電気伝導を評価し、結晶構造の変調およびキャリアドーピングが電気伝導に与える影響を調べた。

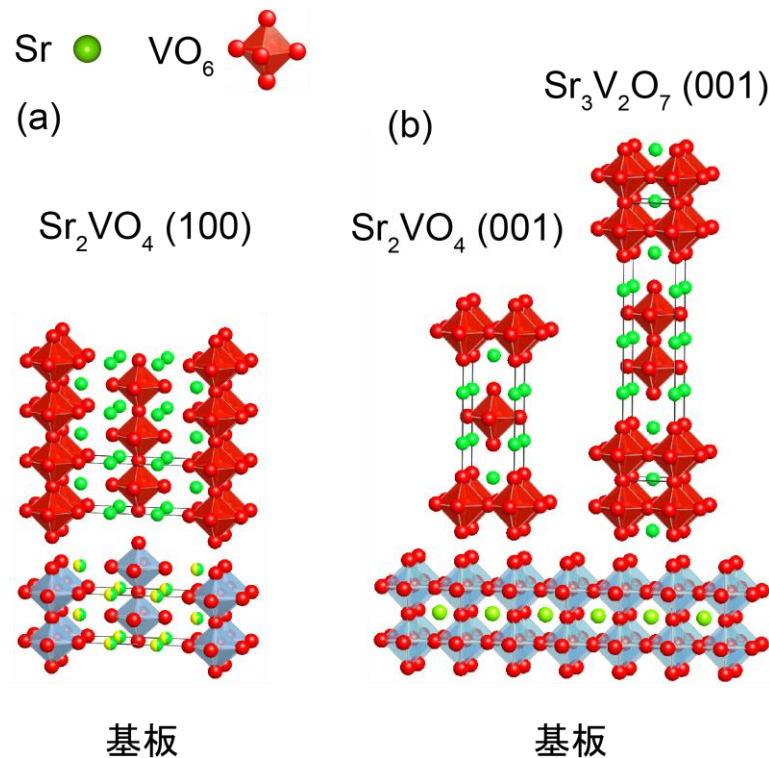


図 1. (a) Sr_2VO_4 (100)および(b) Sr_2VO_4 (001)、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)の結晶構造

第2章. 実験方法

第2章では、層状バナジウム酸化物エピタキシャル薄膜の合成手法および評価方法について記述されている。本研究ではパルスレーザー堆積法を用いて各薄膜を合成し、結晶構造の評価をX線回折、電気伝導特性の評価を van der Pauw 法および4端子法、バンド構造の評価をフーリエ変換赤外分光法および紫外可視近赤外分光法により行った。

第3章. Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜の合成と評価

第3章ではこれまで合成されていない Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜の合成に関して記述されている。過去に報告されている Sr_2VO_4 (100)薄膜と比較して(001)配向は低次元電子物性の評価に適している。層状ペロブスカイトの伝導層は単純ペロブスカイトと同等の八面体ユニットから構成されているため、 Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜はペロブスカイト基板を中心として様々な正方晶や立方晶の基板を選択可能で、エピタキシャル歪みによって正方晶の構造を維持したまま c 軸長を制御することができる。さらに、近い面内格子定数をもつ一連の Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイトを同じ基板上に合成できる。しかしながら、合成の困難さからこれまで合成報告がなかった。本章では、パルスレーザー堆積法を用いた超高真空中での還元条件下で、温度、レーザーエネルギー、レーザーパルスの繰り返し周波数を精密に最適化することで Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜を合成することに成功した。LaAlO₃ (LAO) および LaSrGaO₄ (LSGO) 基板上に合成し、エピタキシャル歪みによって伝導層間距離を制御した。

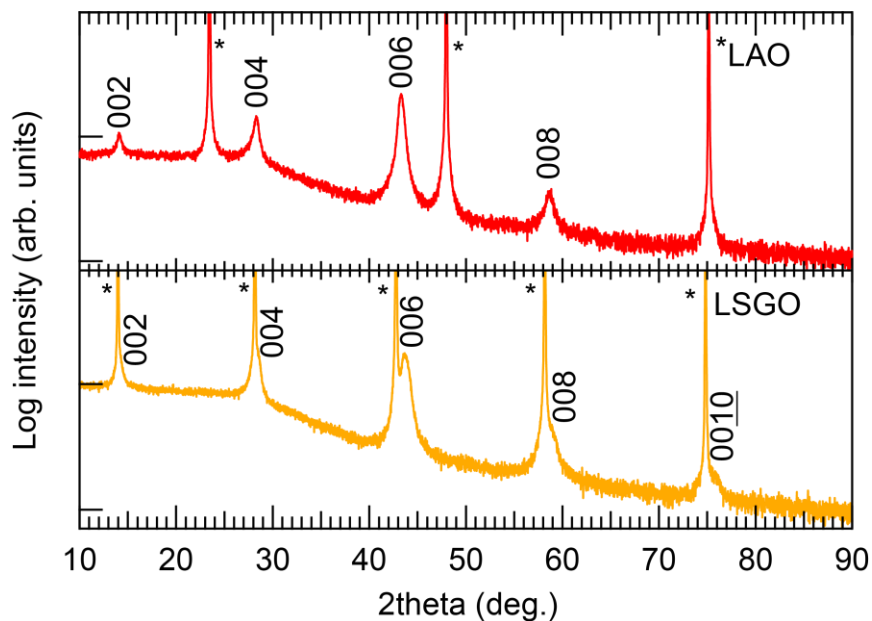


図 2. 異なる基板上に合成した Sr_2VO_4 エピタキシャル薄膜の XRD θ - 2θ パターン。

第4章. $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成と評価

第4章では第3章で確立した Sr_2VO_4 (001)単結晶薄膜を作製する手法をさらに発展させ、 $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)単結晶薄膜の合成に取り組んだ。 Sr_2VO_4 と $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ は両者とも SrVO_3 のペロブスカイト構造と同じ伝導層をもち、 $a = b = 3.834 \text{ \AA}$ (Sr_2VO_4) , 3.833 \AA ($\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$) と、ほぼ同じ面内格子定数をもつ。したがって、 Sr_2VO_4 (001)エピタキシャル薄膜と同じ基板上にエピタキシャル薄膜を合成できると考え、これまで単結晶として合成報告のなかった $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の合成に取り組んだ。合成には強い還元雰囲気条件が不可欠で、不活性 Ar ガスを用いることで $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成に初めて成功した。LAO および LSGO 基板上に合成し、エピタキシャル歪みによって伝導層間距離を制御した。

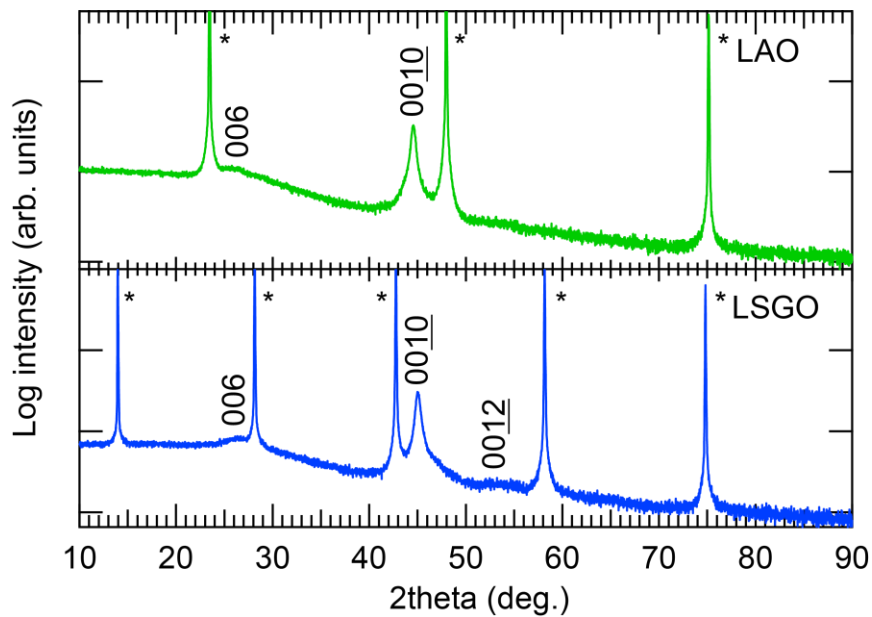


図3. 異なる基板上に合成した $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 薄膜の XRD θ - 2θ パターン。

第5章. $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ (001)エピタキシャル薄膜の低次元電子物性

第5章では電気伝導層の厚さと層間距離を系統的に制御した $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ エピタキシャル薄膜における低次元電子物性に関して記述されている。合成した薄膜の電気伝導特性を評価し、強相関電子系の低次元電気伝導に関する効果と結晶構造の関連性について議論している。LAO および LSGO 基板上に合成した $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ (001)エピタキシャル薄膜のシート伝導度を測定し、伝導層の厚さや伝導層間距離の異なる試料を比較した。伝導度の温度依存性では擬二次元的な電気伝導であることが示され、いずれの試料も低温

領域で $\ln T$ に比例する絶縁体的挙動を示した。起源の異なる複数の抵抗現象である、低次元物質に特有の弱局在効果、電子-電子相互作用、あるいは近藤効果が関与していたが、伝導層間の距離の伸縮により各現象の寄与が変化することが明らかになった。層状ペロブスカイトの伝導層に関与する構造を変調することによって、低次元性に関わる電気伝導特性を制御した。

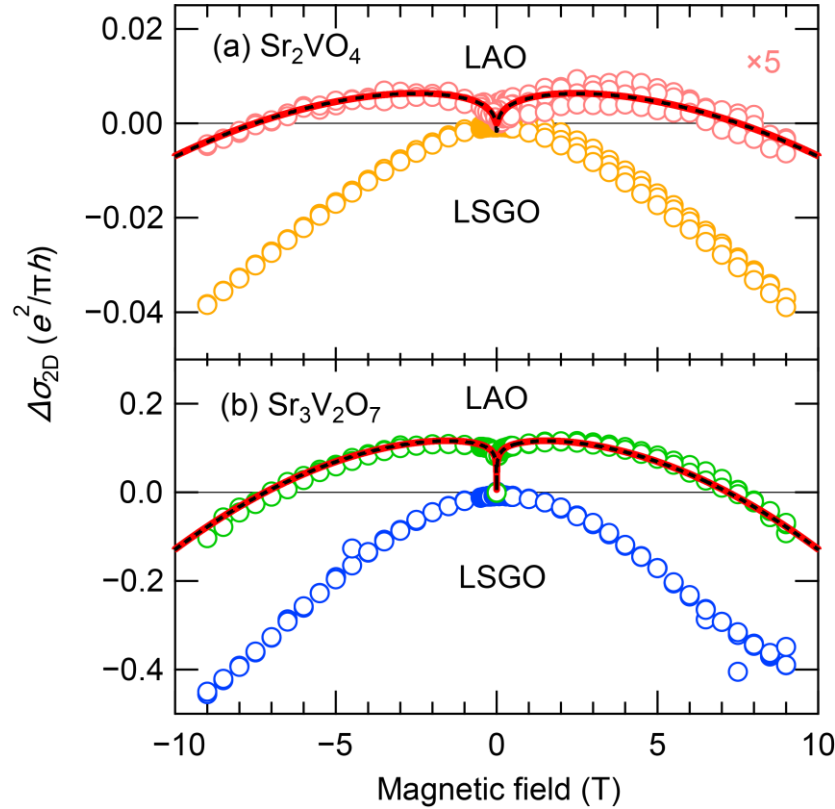


図 4. 各基板上的(a) Sr_2VO_4 、(b) $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ 薄膜の 2 K でのシート伝導度の磁場依存性、赤色の曲線および黒の破線は理論式でのフィッティング結果を表す。

第6章. $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{V}_2\text{O}_7$ (001)エピタキシャル薄膜の合成と低次元電子物性

本章では $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の Sr サイトの一部を La で置換することによるキャリアドーピングに関して記述されている。第 4 章で確立した $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の合成条件をもとに原料物質の組成を調整することによってキャリアドーピングを行った。La 置換による結晶格子の体積変化やキャリア濃度の変化は $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ と同様の傾向を示していた。極低温での電気伝導特性の評価では低次元の $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ のもつ異方性が、キャリアドーピングに伴って変化していく様子が観測され、3d 軌道のつくるバンド構造の観点から結果を考察している。

第7章. 総括

第7章は本博士論文の総括である。 Sr_2VO_4 および $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001) エピタキシャル薄膜の合成、低次元電子物性の評価、キャリアドーピングに関して、本研究で明らかになった知見を記述している。伝導層の厚さと層間距離をパラメータとして低次元物性を制御可能であることが示されている。また、La 置換による電子キャリアドーピングに伴った電気伝導特性の変化に関し、考察を含めて言及している。

第8章. 補遺

第8章では固相エピタキシー法を用いた $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の合成およびトポクティック反応を用いた $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ の水素化に関して記述されている。それぞれ合成条件を検討し、結晶構造や電気伝導特性に関して、第6章で合成した $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$ (001) エピタキシャル薄膜との比較を行い、議論している。